169. Joseph Gyr: Die Kondensation der Benzylcyanid-*o*-carbonsäure mit Aldehyden[1].

(Eingegangen am 9. März 1907.)

Die leichte Kondensierbarkeit des Benzylcyanids mit aromatischen Aldehyden ist zuerst von Victor Meyer[2]) am Benzaldehyd nachgewiesen worden. Die Reaktion wurde von H. V. Frost[3]) und anderen[4]) mit Erfolg auf zahlreiche Substitutionsprodukte sowohl des Benzaldehyds wie des Benzylcyanids übertragen. Bei Verwendung einer Benzaldehyd-*o*-carbonsäure, der Opiansäure, gelang es Bistrzycki und Stelling[5]), nach der Aldehydkondensation noch eine Orthokondensation der Carboxylgruppe mit der entstandenen ungesättigten Seitenkette herbeizuführen:

$$(CH_3O)_2C_6H_2\!<\!\begin{matrix}CH{:}C(CN).C_6H_5\\COOH\end{matrix} \rightarrow (CH_3O)_2C_6H_2\!<\!\begin{matrix}CH.CH(CN).C_6H_5\\CO\end{matrix}\!>\!O\ .$$

Ähnliche intramolekulare, sekundäre Vorgänge schienen möglich, wenn als *o*-carboxylierte Komponente der primären Reaktion nicht eine Benzaldehydcarbonsäure, sondern Benzylcyanid-*o*-Carbonsaure[6]) verwendet würde. Diese Erwartung hat sich bei ihrer experimentellen Prüfung, die ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. A. Bistrzycki durchgeführt habe, bestätigt.

Benzylcyanid-*o*-carbonsäure und Benzaldehyd:
α-Cyanstilben-2-carbonsäure, $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(CN){:}CH.C_6H_5\\COOH\end{matrix}$

Äquimolekulare Mengen Benzylcyanid-*o*-carbonsäure (5 g) und Benzaldehyd (3.3 g) werden mit 14 ccm 30-prozentiger Natronlauge[7]) versetzt. Nach 2—3-tägigem Stehenlassen hat sich aus dem Reaktions-

[1]) Vergl. die gleich betitelte Inaug.-Dissertation des Verf., Freiburg (Schweiz) 1903.

[2]) Diese Berichte **21**, 356 [1888], Anm., und Ann. d. Chem. **250**, 124 [1889].

[3]) Ann. d. Chem. **250**, 157 [1889].

[4]) Freund und Immerwahr, diese Berichte **23**, 2852, 2856 [1890]; Remse, ebenda **23**, 3133; Pschorr, ebenda **31**, 1289 [1898]; Gabriel und Eschenbach, ebenda **31**, 1582; Pschorr und Wolfes, ebenda **32**, 3399 [1899]; Borsche und Streitberger, ebenda **37**, 3163 [1904]; Walther und Wetzlich, Journ. f. prakt. Chem., N. F. **61**, 189 [1900].

[5]) Diese Berichte **34**, 3081 [1901]. Vergl. Archives des Sciences phys. et nat. [4] **8**, 389, Genève 1899; ferner die Dissertationen von Stelling und Wrotnowski, Freiburg i. d. Schweiz, 1898 bezw. 1899.

[6]) Bequem darstellbar nach der Vorschrift von Wilhelm Wislicenus, Ann. d. Chem. **233**, 102 [1886].

[7]) Vergl. Strebel, diese Berichte **31**, 3329 [1898].

gemisch ein gelblichweißer Krystallbrei ausgeschieden, der durch Zusatz von Wasser in Lösung gebracht wird. Ganz verdünnte Salzsäure fällt daraus die gebildete Säure in weißen Flocken oder als allmählich erstarrendes, gelbliches Öl. Das getrocknete Rohprodukt krystallisiert aus wäßrigem Alkohol in feinen, weißen Prismen, aus verdünnter Essigsäure in beiderseitig zugespitzten Nadeln. Ausbeute: 2.5 g an reiner Substanz = 33 % der theoretischen Menge.

Die Verbindung schmilzt bei 163° unter Braunfärbung und ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, warmem Eisessig und warmem Chloroform, schwer löslich in warmem Benzol, Toluol oder Äther, fast unlöslich in Ligroin; in reiner Schwefelsäure löst sie sich mit orangegelber Farbe.

0.1954 g Sbst.: 0.5534 g CO_2, 0.0828 g H_2O. — 0.1988 g Sbst.: 10.6 ccm N (19°, 700 mm).

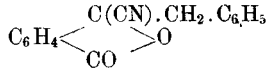
$C_{16}H_{11}O_2N$. Ber. C 77.11, H 4.42, N 5.62.
Gef. » 77.23, » 4.71, » 5.66.

Das Silbersalz, durch Fällen der neutralen, ammoniakalischen Lösung der Säure mittels Silbernitrat dargestellt, ist ziemlich lichtbeständig, löst sich in viel kochendem Wasser und scheidet sich in mikroskopisch feinen Nädelchen ohne Krystallwasser wieder aus.

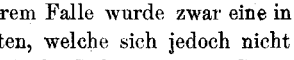
0.2054 g Sbst.: 0.0620 g Ag.

$C_{16}H_{10}O_2NAg$. Ber. Ag 30.18. Gef. Ag 30.33.

In der Absicht, statt der eingetretenen Aldehydkondensation eine Aldolkondensation zu erzielen — wie sie z. B. von Bistrzycki und Wedel[1]) bei der Paarung von Phthalaldehydsäure mit Cyanessigsäure erreicht worden war —, wurden Versuche mit sehr verdünnter Natronlauge unter guter Kühlung angestellt. Dabei trat jedoch wiederum nur die Aldehydkondensation ein. Ebenso blieben Versuche erfolglos, aus der Säure durch Atomverschiebung das Lacton



zu gewinnen. Das wurde erstrebt durch $^3/_4$-stündiges Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat oder durch längeres Erhitzen über den Schmelzpunkt[2]). In letzterem Falle wurde zwar eine in verdünnter Sodalösung unlösliche Schmelze erhalten, welche sich jedoch nicht umkrystallisieren ließ. Auch wollte es nicht gelingen, bei Behandlung der Säure mit wasserentziehenden Mitteln (Lösen in konzentrierter Schwefelsäure, Erwärmen mit Phosphorpentoxyd in Toluollösung im Rohr, Erwärmen mit Phosphorpentachlorid) zu dem Indon



zu gelangen.

---

[1]) Wedel, Inaug.-Dissert., Freiburg, Schweiz, 1900, S. 30.

[2]) Vergl. Gabriel und Michaël, diese Berichte **10**, 1558, 2200 [1877]; ferner Bistrzycki mit Wrotnowski, Stelling und Wedel, a. a. O.

α-Cyanstilben-2-carbonsäureäthylester,

$$C_6H_4\begin{cases}C(CN):CH.C_6H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$$

Die Lösung von 2 g der Säure in absolutem Alkohol wird mit der äquimolekularen Menge (0.44 g) titrierter, alkoholischer Kalilauge und 2 g Äthyljodid 2—3 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Jodkaliums läßt sich der Ester bei langsamem Verdunsten der Lösung in prächtigen, allseitig ausgebildeten Krystallen erhalten. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert er in glänzenden, weißen Nadeln vom Schmp. 62.5°, die in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0.1905 g Sbst.: 0.4515 g CO_2, 0.0960 g H_2O. — 0.1885 g Sbst.: 9.1 ccm N (18.5°, 715 mm).

$C_{18}H_{15}O_2N$. Ber. C 77.98, H 5.42, N 5.05.
Gef. » 77.53, » 5.60, » 5.23.

Die gute Ausbildung der klaren, durchsichtigen Krystalle dieses Esters bestimmte mich dazu, sie krystallographisch zu messen. Sie gehören dem monoklinen System an. Die stark ausgedehnte Basis verleiht ihnen einen tafelförmigen Habitus.

Beobachtete Formen: $0P = \{001\}$, $\infty P\infty = \{100\}$, $^1/_2 P\infty = \{10\bar{2}\}$
$+P = \{11\bar{1}\}$, $P\infty = \{011\}$.

Die Auslöschungsrichtungen gehen auf 0P parallel der Kombinationskante $0P:\infty P\infty$ und senkrecht dazu. Als Fundamentalwinkel wurden gemessen:

$$0P:\infty P\infty = (001):(100) = 69°48',$$
$$\infty P\infty:{}^1/_2P\infty = (100):(10\bar{2}) = 67°57',$$
$$P\infty:0P = (0\bar{1}1):(001) = 65°26'.$$

Daraus ergibt sich das Achsenverhältnis:

$$a:b:c = 1.6066:1:2.3310 \text{ und}$$
$$\beta = 69°48'.$$

	Ferner wurden berechnet:	gemessen:
$(10\bar{2}):(001) =$	42°15',	42°15',
$(1\bar{1}\bar{1}):(001) =$	100°57½',	100°50', 100°30',
$(1\bar{1}\bar{1}):(100) =$	65°5',	64°51', 64°46',
$(1\bar{1}\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	67°3',	66°41', 66°37', 66°51'.

3-Phenyl-4-brom-4-cyan-dihydroisocumarin[1]),

$$C_6H_4\begin{cases}CBr(CN).CH.C_6H_5\\CO\text{———}O\end{cases}$$

Beim Behandeln der in Chloroform gelösten Säure mit Brom kann zwar eine Bromaddition konstatiert werden; allein die Isolierung

[1]) In betreff der Bezifferung der Isocumarin- und Isochinolinderivate vergl. Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen I, 21.

des Reaktionsproduktes ist mißlich. Die Bromaddition erfolgt viel glatter bei obigem Ester.

Zu der kalt gesättigten Lösung des Esters (2 g) in Chloroform wird die äquimolekulare Menge Brom (1.2 g) gegeben, worauf sich bei eintägigem Stehenlassen im zerstreuten Tageslicht feine, zu Krystallwarzen vereinigte Nädelchen aus der Lösung abscheiden. Die durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhaltenen weißen Nädelchen zersetzen sich bei 165°; sie sind leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, weniger in warmem Benzol, schwer löslich in Äther, beinahe unlöslich in Ligroin.

0.2133 g Sbst.: 0.4581 g CO_2, 0.0616 g H_2O. — 0.1742 g Sbst.: 0.0996 g AgBr. — 0.2138 g Sbst.: 0.1214 g AgBr.

$C_{16}H_{10}O_2NBr$. Ber. C 58.54, H 3.05, Br 24.39.
Gef. » 58.57, » 3.21, » 24.33, 24.17.

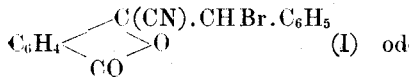
Die Verbindung läßt sich aber mit Leichtigkeit auch aus der Säure selbst auf folgende Weise[1]) gewinnen: Man fügt in der Kälte zu der Lösung der Säure (5 g) in 50-prozentiger Sodalösung eine für etwa 4 Atome berechnete Menge Brom (6.5 g), ebenfalls in Sodalösung gelöst, und versetzt das Gemisch vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt, mit ganz verdünnter Sodalösung ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte der theoretischen.

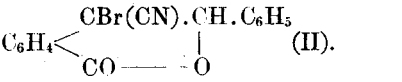
0.1995 g Sbst.: 0.1142 g AgBr.

$C_{16}H_{10}O_2NBr$. Ber. Br 24.39. Gef. Br 24.36.

Der Analyse nach ist nur ein Atom Brom im Moleküle enthalten; das zweite Atom ist mit der Äthylgruppe, resp. dem Wasserstoffatom der Carboxylgruppe ausgetreten. Die Verbindung ist ein Lacton und dementsprechend unlöslich in verdünnter kalter und selbst in heißer Sodalösung. Erst in warmer, normaler Kalilauge löst sie sich unter Abscheidung von Benzaldehyd.

Für das vorliegende Lacton sind zwei Formeln möglich:



(I) oder


(II).

Tatsächlich kommt ihm die δ-Lactonformel II zu, da es beim Erhitzen Bromwasserstoff in annähernd quantitativer Menge abspaltet, unter Bildung von

[1]) Analog der Bromierung der Opiansäure (Bistrzycki). Vergl. die Dissertation von Sienicki, S. 15, Freiburg, Schweiz, 1901.

3-Phenyl-4-cyan-isocumarin, $C_6H_4<\begin{matrix}C(CN):C.C_6H_5\\ CO\text{——}O\end{matrix}$

Beim Erhitzen einer Probe des Bromproduktes auf 165° läßt sich eine heftige Bromwasserstoffentwicklung beobachten, nach deren Beendigung die geschmolzene Substanz zu einer gelben Masse erstarrt, um zwischen 195° und 200° von neuem zu einer schokoladenbraunen Flüssigkeit zu schmelzen. Eine quantitative Bestimmung des entwickelten Bromwasserstoffs ergab 19 statt der berechneten 24.4 %.

Der braune Schmelzrückstand wurde aus Eisessig umkrystallisiert und mit Alkohol ausgewaschen. Die feinen, weißen bis grauen, mikroskopischen Nädelchen schmelzen bei 205—206° unter Dunkelfärbung. Die Ausbeute ist mangelhaft. Der Körper löst sich leicht in Chloroform, Aceton, Eisessig, Benzol, schwer in Äther, Alkohol, fast nicht in Ligroin. In verdünnter Sodalösung ist er selbst in der Wärme unlöslich, schwer löslich in heißer, verdünnter Natronlauge und daraus mittels Säuren unverändert wieder fällbar.

Die Verbindung ist identisch mit dem 3-Phenyl-4-cyanisocumarin, welches Gabriel und Neumann[1]) aus *o*-Cyanbenzylcyanid und Benzoylchlorid gewonnen hatten:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CN\\ CN\end{matrix} + Cl.OC.C_6H_5 + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}C(CN):C.C_6H_5\\ CO\text{——}O\end{matrix} + NH_3 + HCl.$$

Das Produkt war zuerst als citronengelbes Krystallpulver beschrieben worden; nach späteren Angaben von Gabriel und Posner[2]) ist es aber in reinem Zustande vollkommen farblos.

Die Überführung der *α*-Cyanstilben-2-carbonsäure in das beschriebene Lacton bedeutet eine Synthese des Dihydroisocumarinringes; dieser verwandelt sich durch Abspaltung von Bromwasserstoff in einen Isocumarinring. Die Synthese stellt sich jener von Gabriel und Neumann an die Seite[3]). Die Isocumarinderivate lassen sich mit größter Leichtigkeit in Isochinolinverbindungen überführen. Ein Beispiel einer derartigen Umwandlung des Dihydroisocumarinringes in den Isochinolinring über ein Isocumarinderivat bieten die aus dem folgenden Kondensationsprodukt erhaltenen Verbindungen. Die übrigen Kondensationsprodukte sollen in gleicher Richtung weiter untersucht werden.

---

[1]) Diese Berichte **25**, 3572 [1892]. [2]) Diese Berichte **27**, 832 [1894].

[3]) Weitere Isocumarinsynthesen siehe Wedekind »Heterocyclische Verbindungen« S. 198.

Benzylcyanid-*o*-carbonsäure und *p*-Toluylaldehyd.
4'-Methyl-α-cyanstilben-2-carbonsäure,

$$C_6H_4\begin{cases}C(CN):CH.C_6H_4.\overset{(4)}{C}H_3\\ COOH\end{cases}.$$

Äquimolekulare Mengen von Benzylcyanid-*o*-carbonsäure (5 g) und *p*-Toluylaldehyd (3.75 g) in absolut-alkoholischer Lösung werden mit Natriumäthylat (2 Mol.) versetzt und nach ein- bis zweitägigem Stehen mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei sich langsam ein dicker Krystallbrei in feinsten, zu Warzen vereinigten, weißen Nadeln ausscheidet. Dieselben besitzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 151° und lösen sich leicht in verdünnter kalter Sodalösung. In Aceton, Chloroform, Äther, Alkohol und Eisessig sind sie in der Kälte leicht löslich, schwer in kaltem Benzol, unlöslich in Ligroin. Die Ausbeute beträgt etwa 65 % der theoretischen.

Auf Zusatz von reiner Schwefelsäure färbt sich die Substanz tief rot und geht dabei rasch mit orangeroter Farbe in Lösung, aus welcher sie beim Verdünnen mit viel Wasser unverändert wieder ausfällt.

0.2074 g Sbst.: 0.5923 g CO_2, 0.0983 g H_2O. — 0.2084 g Sbst.: 10.5 ccm N (720 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$. Ber. C 77.57, H 4.94, N 5.32.
Gef. » 77.89, » 5.27, » 5.48.

Das Silbersalz, dargestellt wie das vorige, bildet einen weißen Niederschlag.

0.1782 g Sbst.: 0.0522 g Ag.

$C_{17}H_{12}O_2NAg$. Ber. Ag 29.19. Gef. Ag 29.29.

Das Natriumsalz krystallisiert nach dem Lösen der Säure in verdünnter warmer Sodalösung in feinen, rhombischen Blättchen aus.

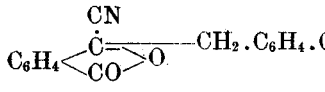
Isomeres Lacton.

Bei ein- bis zweistündigem Erhitzen der beschriebenen Säure bis etwa 20° über ihren Schmelzpunkt färbt sie sich allmählich braun und bildet nach dem Abkühlen eine glasige Masse. Diese wird fein gepulvert, mit verdünnter Sodalösung zerrieben, abfiltriert, ausgewaschen und aus absolutem Alkohol krystallisiert, wobei, namentlich gut auf geringen Wasserzusatz, mikrokrystallinische Flocken erhalten werden. Diese schmelzen bei 157° und erweisen sich als unlöslich in verdünnter warmer Sodalösung. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln lösen sie sich leicht, mit Ausnahme von Ligroin, in welchem sie unlöslich sind. In verdünnten Alkalien ist der Körper in der Wärme schwer löslich und erleidet dabei leicht Zersetzung. Seine Lösung in reiner Schwefelsäure ist tief rot gefärbt.

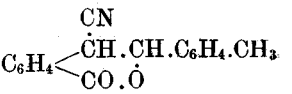
0.1455 g Sbst.: 0.4155 g CO_2, 0.0688 g H_2O. — 0.2000 g Sbst.: 10.4 ccm N (21°, 705 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$. Ber. C 77.57, H 4.94, N 5.32.
Gef. » 77.88, » 5.25, » 5.51.

Die Analysenzahlen, sowie die Löslichkeitsverhältnisse sprechen dafür, daß ein Lacton

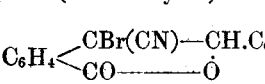


oder



vorliegt, dessen Bildung durch eine Atomverschiebung zu erklären wäre, wie sie bei der α-Cyanstilben-2-carbonsäure erwähnt, aber nicht beobachtet wurde. Welche der beiden obigen Formeln zutrifft, konnte noch nicht ermittelt werden.

3-*p*-Toluyl-4-(brom-cyan)-dihydroisocumarin,



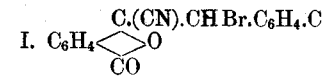
Die Bromaddition an die aus dem *p*-Toluylaldehyd erhaltene Säure vollzieht sich leicht sowohl mit der für zwei Atome berechneten Menge Brom in Chloroformlösung, wie auch mit der doppelten Menge Brom in Sodalösung, wie es bei der α-Cyanstilben-2-carbonsäure angegeben wurde. Beide Methoden liefern das gleiche Produkt mit dem Zersetzungspunkt 173°; auch das Gemisch der auf beiden Wegen dargestellten Produkte zeigt diesen Zersetzungspunkt.

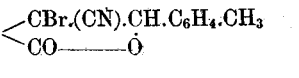
Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Sie ist in der Kälte leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, schwer löslich in kaltem Eisessig, Alkohol, fast unlöslich in Äther oder Ligroin. In reiner Schwefelsäure geht sie farblos in Lösung.

0.2012 g Sbst.: 0.1103 g AgBr.

$C_{17}H_{12}O_2NBr$. Ber. Br 23.39. Gef. Br 23.33.

Entsprechend seiner Unlöslichkeit in verdünnter Sodalösung selbst in der Wärme ist der Körper als ein Lacton anzusprechen; in warmer verdünnter Natronlauge ist er löslich. Die Frage, ob ein γ- oder δ-Lacton vorliegt,

I. 

II. 

läßt sich in gleicher Weise durch Bromwasserstoffabspaltung zu Gunsten der δ-Lactonformel II entscheiden, wie beim 3-Phenyl-4-(brom-cyan)-dihydroisocumarin.

3-*p*-Toluyl-4-cyan-isocumarin, $C_6H_4<\begin{matrix}C(CN):C.C_6H_4.CH_3\\ CO\text{---}O\end{matrix}$ (1).

Erhitzt man etwa 1 g des Bromproduktes im Reagensglas bis zum Schmelzen, so tritt unter Gelbfärbung der Schmelze eine sehr starke Bromwasserstoffentwicklung ein, nach deren Beendigung die Substanz wiederum fest wird, um gegen 190° zum zweiten Male unter Braunfärbung zu schmelzen. Die erkaltete Schmelze liefert, aus absolutem Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisiert, zu Büscheln vereinigte Nadeln von absolut weißer oder auch schwach citronengelber Farbe und dem Schmp. 194°.

Auch hier wurde der abgespaltene Bromwasserstoff quantitativ bestimmt; die erhaltenen Zahlen zeigen, daß die Reaktion eine nicht ganz glatte ist.

1.2650 g Sbst.: 0.5600 g AgBr. — 1.0290 g Sbst.: 0.3875 g AgBr. — 1.7900 g Sbst.: 0.7530 g AgBr.

$C_{17}H_{12}O_2NBr$. Ber. Br 23.39. Gef. Br 18.84, 16.12, 17.90.

Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Nitrobenzol, schwerer löslich in warmem Äther oder Eisessig und warmem Alkohol, nicht löslich in Ligroin. In verdünnter Sodalösung ist sie unlöslich; in verdünnten Kalilaugen löst sie sich erst beim Erwärmen.

Zusammensetzung, Eigenschaften und Verhalten des Körpers sind die gleichen wie bei dem erwarteten, von Harper[1]) auf anderem Wege erhaltenen 3-*p*-Toluyl-4-cyanisocumarin. Die Identität konnte weiter noch dadurch nachgewiesen werden, daß sich die Verbindung durch Erhitzen mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak auf 100° in das ebenfalls von Harper[2]) auf die gleiche Weise dargestellte

3-*p*-Toluyl-4-cyan-isocarbostyril, $C_6H_4<\begin{matrix}C(CN):C.C_6H_4.CH_3\\ CO\text{---}NH\end{matrix}$,

überführen ließ.

0.2013 g Sbst.: 19.9 ccm N (23°, 712 mm).

$C_{17}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 10.77. Gef. N 10.58.

Es gelang übrigens, die letztere Verbindung in absolut weißen, glänzenden Nadeln zu erhalten, während sie Harper als gelbe, nadelförmige Krystalle beschreibt.

---

[1]) Diese Berichte **29**, 2546 [1896]. [2]) Diese Berichte **29**, 2549 [1896].

Benzylcyanid-*o*-carbonsäure und *m*-Oxybenzaldehyd.
3'-Oxy-*α*-cyanstilben-2-carbonsäure,

$$C_6H_4\begin{cases}C(CN):CH.C_6H_4.\overset{(3)}{O}H\\ COOH\end{cases}.$$

Die Reaktion zwischen Benzylcyanid-*o*-carbonsäure und *m*-Oxybenzaldehyd vollzieht sich leicht, wenn man analog der von Bistrzycki und Stelling[1]) für die Kondensation von Benzylcyanid und *m*-Oxybenzaldehyd gegebenen Vorschriften arbeitet. Es werden 2 g der Säure und 1.5 g *m*-Oxybenzaldehyd mit 8 ccm 30-prozentiger Natronlauge übergossen und noch 8 ccm Waseer hinzugegeben. Versetzt man nach 2 Tagen die grünbraune Lösung mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich ein braunes, öliges Produkt aus, welches beim Zerreiben langsam zu einer schwach rötlichbraunen Masse erstarrt. Aus verdünnter Essigsäure krystallisiert diese in flachen, zu konzentrischen Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 159—161°. Die Verbindung löst sich sofort in kalter Sodalösung mit gelblicher Farbe. Sie ist in der Kälte leicht löslich in Äther, Aceton, Alkohol, Eisessig, fast unlöslich in Toluol, Chloroform, Ligroin.

0.1998 g Sbst.: 0.5292 g CO_2, 0.0860 g H_2O. — 0.2338 g Sbst.: 0.6185 g CO_2, 0.0975 g H_2O. — 0.2225 g Sbst.: 11.0 ccm N (21°, 708.5 mm).

$C_{16}H_{11}O_3N$. Ber C 72.45, H 4.15, N 5.28.
Gef. » 72.24, 72.15, » 4.78, 4.63, » 5.26.

Benzylcyanid-*o*-carbonsäure und *o*-Nitrobenzaldehyd:
2'-Nitro-*α*-cyanstilben-2-carbonsäure,

$$C_6H_4\begin{cases}C(CN):CH.C_6H_4.\overset{(2)}{N}O_2\\ CO\,OH\end{cases}.$$

o-Nitrobenzaldehyd kondensiert sich, wie Baeyer und Drewsen[2]) gezeigt haben, leicht zu Aldolprodukten. Es wurde deshalb auch dieser Aldehyd zur Kondensation herangezogen, in der Hoffnung, damit ein Aldolprodukt zu erzielen. Wurden die Bedingungen gleich gewählt wie bei der Kondensation mit Benzaldehyd, so verlief die Reaktion wieder unter Wasseraustritt; abgeänderte Versuche mit nur 2-prozentiger Natronlauge und Ausfällen mit 5-prozentiger Essigsäure, auch Versuche mit Piperidin[3]) als Kondensationsmittel lieferten verunreinigte, nicht krystallisierbare Produkte.

---

[1]) Diese Berichte **34**, 3084 [1901].

[2]) Diese Berichte **15**, 2856, 2861 [1882].

[3]) Knoevenagel, Ann. d. Chem. **281**, 25 [1894]; diese Berichte **27**, 2345 [1894]; diese Berichte **29**, 172 [1896].

Das Gemisch von 2 g Benzylcyanid-*o*-carbonsäure und 1.9 g *o*-Nitrobenzaldehyd wird mit 5.5 ccm 30-prozentiger Natronlauge versetzt, wobei es unter energischer Selbsterwärmung mit rotbrauner Farbe in Lösung geht. Mäßiges Abkühlen des Gemisches ist hierbei durchaus geboten. Nach wenigen Minuten erstarrt die Flüssigkeit zu einem dicken, gelben Krystallbrei (einem Natriumsalz). Sehr rein und vollkommen weiß wird daraus die Säure isoliert, wenn man ihn durch Absaugen möglichst von der anhaftenden Natronlauge befreit, aus heißem Wasser umkrystallisiert, die gelben Krystalle in viel Wasser löst und nun sehr verdünnte Salzsäure hinzusetzt. Die Säure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in prächtigen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 194°. Sie ist löslich in verdünnter, kalter Sodalösung, ferner in kaltem Eisessig oder Alkohol, schwer in Aceton, Chloroform, erweist sich aber als nahezu unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol. Von reiner Schwefelsäure wird sie mit schwach gelblicher Farbe aufgenommen.

0.1982 g Sbst.: 0.4774 g CO_2, 0.0702 g H_2O. — 0.1746 g Sbst.: 0.4188 g CO_2, 0.0588 g H_2O. — 0.1978 g Sbst.: 17.4 ccm N (22°, 713 mm).

$C_{16}H_{10}O_4N_2$. Ber. C 65.31, H 3.40, N 9.52.
Gef. » 65.69, 65.42, » 3.93, 3.74, » 9.38.

Das Natriumsalz, in gelben, glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nädelchen erhalten, krystallisiert mit 3 Mol. Wasser.

0.2500 g Sbst. (lufttrocken): 0.0360 g H_2O. — 0.1845 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0405 g Na_2SO_4.

$C_{16}H_9O_4N_2Na + 3$ aq. Ber. H_2O 14.59, Na 6.22.
Gef. » 14.40, » 6.21.

Das Bariumsalz, aus der Lösung des Natriumsalzes durch Fällen mit Bariumchlorid als schwach gelblicher Niederschlag erhalten, ist in Wasser löslich und krystallisiert daraus wie bei der Fällung mit 5 Mol. Krystallwasser. Feine, zu Büscheln vereinigte Nädelchen.

0.2340 g Sbst. (lufttrocken): 0.0250 g H_2O. — 0.2089 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0663 g $BaSO_4$.

$(C_{16}H_9O_4N_2)_2Ba + 5$ aq. Ber. H_2O 11.06, Ba 16.90.
Gef. » 10.69, » 16.89.

Die Reduktion der beschriebenen Nitroverbindung wurde mit verschiedenen Mitteln versucht, von welchen nur Ammoniumsulfid in alkoholischer Lösung einigermaßen befriedigende Resultate lieferte. Die Lösung der Säure in absolutem Alkohol wurde mit einem Überschuß von konzentriertem Ammoniakwasser versetzt und Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Im Laufe von einigen Stunden schied sich ein voluminöser, gelblich-weißer Krystallbrei aus, welcher aus Alkohol in verfilzten Nadeln, aus Eisessig in feinen,

weißen Nädelchen krystallisierte. Diese zersetzten sich bei etwa 245° unter Schwarzfärbung und erwiesen sich als unlöslich in kalter und selbst heißer, verdünnter Sodalösung, sowie in Ammoniakwasser, dagegen löslich in verdünnter, heißer Salzsäure. Sie sind ferner ziemlich leicht löslich in Eisessig, weniger in Alkohol, Aceton, Chloroform, Toluol, unlöslich in Äther. Das Reduktionsprodukt scheint ein inneres Salz der 2'-Amino-α-cyanstilben-2-carbonsäure,

$$C_6H_4\begin{cases}C(CN)=CH\\ CO\,O-NH_3\end{cases}C_6H_4$$

zu sein.

Der umkrystallisierten Verbindung haftet hartnäckig Schwefel an, der äußerst schwierig durch Auskochen mit Schwefelkohlenstoff und Verdrängen des letzteren mit Alkohol zu entfernen ist. Seine Gegenwart mag vielleicht die schwankenden und nicht recht befriedigenden Analysenzahlen erklären.

0.2128 g Sbst.: 0.5684 g CO_2, 0.0828 g H_2O. — 0.2171 g Sbst.: 0.5868 g CO_2, 0.0920 g H_2O. — 0.1995 g Sbst.: 0.5372 g CO_2, 0.0784 g H_2O. — 0.2027 g Sbst.: 19.9 ccm N (15°, 715 mm).

$C_{16}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 72.73, H 4.54, N 10.61.
Gef. » 72.86, 73.71, 73.34, » 4.32, 4.71, 4.37, » 10.84.

Benzylcyanid-*o*-carbonsäure und *o*-Chlorbenzaldehyd: 2'-Chlor-α-cyanstilben-2-carbonsäure,

$$C_6H_4\begin{cases}C(CN):CH.C_6H_4.\overset{(2)}{Cl}\\ CO\,OH\end{cases}.$$

2 g Benzylcyanid-*o*-carbonsäure und 2.6 g *o*-Chlorbenzaldehyd werden mit 25 ccm 10-prozentiger Natronlauge übergossen und zur leichteren Lösung des Aldehyds einige Tropfen Alkohol zugefügt. Nach 24-stündigem Stehen krystallisiert das Natriumsalz des Kondensationsproduktes in glänzenden Blättchen aus. Die aus dem Salze gewonnene Säure krystallisiert aus absolutem Alkohol in zu Büscheln vereinigten Prismen mit Pyramidenflächen und schmilzt bei 182° unter Rotfärbung. Sie ist in konzentrierter Schwefelsäure mit citronengelber Farbe löslich und fällt auf Wasserzusatz unverändert wieder aus. In der Kälte leicht löslich in Aceton, schwerer in warmem Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin.

0.2070 g Sbst.: 0.5123 g CO_2, 0.0713 g H_2O. — 0.2253 g Sbst.: 0.5590 g CO_2, 0.0777 g H_2O. — 0.2009 g Sbst.: 9.3 ccm N (13°, 702 mm).

$C_{16}H_{10}O_2NCl$. Ber. C 67.72, H 3.53, N 4.95.
Gef. » 67.50, 67.67, » 3.83, 3.83, » 5.06.

Das Natriumsalz ist in Wasser schwer löslich; es enthält 3 Mol. Krystallwasser.

0.3791 g Sbst. (lufttrocken): 0.0581 g H_2O. — 0.2825 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0615 g Na_2SO_4.

$C_{16}H_9O_2NClNa + 3\,aq$. Ber. H_2O 15.02, Na 6.40.
Gef. » 15.32, » 6.13.

Benzylcyanid-*o*-carbonsäure und *m*-Chlorbenzaldehyd: 3'-Chlor-α-cyanstilben-2-carbonsäure,

$$C_6H_4\begin{cases}C(CN):CH.C_6H_4.Cl^{(3)}\\ COOH\end{cases}.$$

Darstellung analog der des isomeren *o*-Chlorderivats.

Das Natriumsalz scheidet sich erst nach einigen Tagen in mikroskopischen Prismen aus. Die Säure, aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt bei 148°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, schwerer in warmem Eisessig, und Benzol. In reiner Schwefelsäure löslich, mit orangegelber Farbe.

0.2280 g Sbst.: 0.5692 g CO_2, 0.0788 g H_2O. — 0.2605 g Sbst.: 0.1284 g AgCl.

$C_{16}H_{10}O_2NCl$. Ber. C 67.72, H 3.53, Cl 12.52.
Gef. » 68.09, » 3.84, » 12.19.

Das Natriumsalz, in feinen, von Pyramidenflächen begrenzten Prismen erhalten, besitzt 3 Mol. Krystallwasser; es ist in Wasser leicht löslich.

0.3296 g Sbst. (lufttrocken): 0.0510 g H_2O. — 0.3113 g Sbst. (wasserfrei): 0.0673 g Na_2SO_4.

$C_{16}H_9O_2NClNa + 3\,aq$. Ber. H_2O 15.02, Na 6.40.
Gef. » 15.47, » 6.09.

Benzylcyanid-*o*-carbonsäure und *p*-Chlorbenzaldehyd: 4'-Chlor-α-cyanstilben-2-carbonsäure,

$$C_6H_4\begin{cases}C(CN):CH.C_6H_4.Cl^{(4)}\\ COOH\end{cases},$$

läßt sich analog den besprochenen Isomeren erhalten. Die Substanz löst sich in reiner Schwefelsäure mit orangeroter Farbe und verliert dabei, selbst beim Erwärmen, den Säurecharakter nicht; sie fällt auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Leicht löslich in kaltem Aceton, Eisessig, Alkohol, Äther, in der Wärme auch in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Die Säure schmilzt bei 181—182° unter Rotfärbung.

0.2148 g Sbst.: 0.5343 g CO_2, 0.0748 g H_2O. — 0.2087 g Sbst.: 0.5185 g CO_2, 0.0752 g H_2O. — 0.2037 g Sbst.: 0.1038 g AgCl.

$C_{16}H_{10}O_2NCl$. Ber. C 67.72, H 3.53, Cl 12.52.
Gef. » 67.84, 67.76, » 3.87, 4.00, » 12.60.

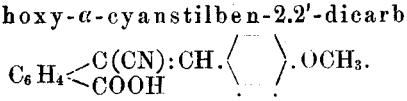
Das Natriumsalz, in weißen, silberglänzenden Blättchen mit 4 Mol. Krystallwasser krystallisierend, schmilzt bei ungefähr 90° in seinem Krystall-

wasser; es ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, dagegen auffallenderweise leicht löslich schon in kaltem, absolutem Alkohol, auch löslich in siedendem Benzol, aus welchem es beim Erkalten krystallwasserhaltig in feinen Blättchen wieder auskrystallisiert.

0.3808 g Sbst. (lufttrocken): 0.0735 g H_2O. — 0.2955 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0643 g Na_2SO_4.

$C_{16}H_9O_2NClNa + 4aq$. Ber. H_2O 19.07, Na 6.09.
Gef. » 19.30, » 5.92.

Benzylcyanid-*o*-carbonsäure und Opiansäure:
3', 4'-Dimethoxy-α-cyanstilben-2.2'-dicarbonsäure,



In derselben Weise kondensiert, wie oben für Benzaldehyd angegeben. Das Natriumsalz scheidet sich nach einigem Stehen des Reaktionsgemisches in nadelförmigen Krystallen aus. Die Säure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Blättchen von rhombischer Form. Zersetzungspunkt ca. 194°. Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Toluol und Ligroin; in konzentrierter Schwefelsäure löslich mit schwacher Gelbfärbung.

0.2012 g Sbst.: 0.4756 g CO_2, 0.0850 g H_2O. — 0.2002 g Sbst.: 7.7 ccm N (25°, 714 mm).

$C_{19}H_{15}O_6N$. Ber. C 64.59, H 4.25, N 3.97.
Gef. » 64.47, » 4.69, » 4.05.

Benzylcyanid-*o*-carbonsäure und Amylnitrit:
Isonitroso-benzylcyanid-o-carbonsäure $C_6H_4<^{C(CN):NOH}_{COOH}$.

Frost[1]) hat die Kondensation von Benzylcyanid mit Amylnitrit durchgeführt, wobei er Isonitrosobenzylcyanid (Benzocyanaldoxim) erhielt. Die Reaktion geht auch mit der Benzylcyanid-*o*-carbonsäure vor sich. Die entstehende Isonitrosobenzylcyanid-*o*-carbonsäure (Oxim der Benzoylcyanid-*o*-carbonsäure) dürfte wegen ihrer Beziehung zu dem Oxim der Phthalaldehydsäure, die ein sich sehr merkwürdig verhaltendes[2]) Anhydrid zu liefern vermag:

$$C_6H_4<^{CHO}_{COOH} \rightarrow C_6H_4<^{CH:N.OH}_{COOH} \rightarrow C_6H_4<^{CH:N}_{CO.O},$$

[1]) Ann. d. Chem. **250**, 163 [1889]; vergl. Alexander Meyer, diese Berichte **21**, 1314 [1888] und Zimmermann, Journ. für prakt. Chem. N. F. **66**, 359 [1902].

[2]) Vergl. Allendorff, diese Berichte **24**, 2346 und 3265 [1891].

ein gewisses Interesse beanspruchen. Leider wurde das Produkt bis jetzt nur in sehr mangelhafter Ausbeute erhalten.

1 g Benzylcyanid-*o*-carbonsäure und 0.75 g Amylnitrit, in etwa 6 ccm absolutem Alkohol gelöst, werden mit der aus ungefähr 0.3 g Natrium bereiteten Menge Natriumäthylat versetzt. Nach etwa einer Stunde scheidet sich eine Natriumverbindung als Krystallbrei aus; dieser wird abfiltriert, in ganz wenig Wasser gelöst und mit mäßig verdünnter Schwefelsäure vorsichtig bis zur sauren Reaktion versetzt. Zunächst bildet sich ein Niederschlag von Natriumsulfat, worauf sich aus der davon abfiltrierten Lösung nach eintägigem Stehenlassen ein zweiter, gelblich gefärbter Krystallbrei ausscheidet. Dieser krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen bis grauen, mikroskopischen Nädelchen, die sich bei etwa 235° unter Schwarzfärbung zersetzen.

0.1732 g Sbst.: 0.3618 g CO_2, 0.0614 g H_2O. — 0.1618 g Sbst.: 0.3348 g CO_2, 0.0500 g H_2O. — 0.1744 g Sbst.: 23.9 ccm (24°, 711 mm).

$C_9H_6O_3N_2$. Ber. C 56.84, H 3.16, N 14.74.
Gef. » 56.97, 56.44, » 3.94, 3.44, » 14.44.

Freiburg i. d. Schweiz. I. Chem. Universitäts-Laboratorium.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.